

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-37075

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 39/24  
C 25 D 13/02  
H 01 B 12/06  
13/00

識別記号

Z A A F  
Z  
Z A A  
5 6 5 D

庁内整理番号

7210-4M  
7179-4K  
8936-5G  
8936-5G

⑭ 公開 平成4年(1992)2月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 パターン化超電導膜の製造方法

⑯ 特 願 平2-145085

⑰ 出 願 平2(1990)5月31日

⑱ 発 明 者 新 宅 英 隆 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑲ 発 明 者 野 島 秀 雄 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑲ 発 明 者 木 場 正 義 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑳ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉑ 代 理 人 弁理士 梅 田 勝 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

パターン化<sup>超</sup>電導膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 絶縁性基板上に所定のパターンに形成した導電性膜を負電位に保持して、超電導粉末を分散した有機溶媒中に浸漬し、前記導電性膜上に前記超電導粉末を堆積させる超電導膜の製造において、前記絶縁性基板上に前記導電性膜に近接し、かつ、一定間隔を置いて形成した導電性膜を設けて正電位に保持することを特徴とするパターン化超電導膜の製造方法。

2. 前記正電位に保持する導電性膜は、前記負電位に保持した導電性膜を囲む構成にしたことを特徴とする請求項1記載のパターン化超電導膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、超電導粉末を分散させた有機溶媒中に、負電位にバイアスした所定の形状の導電膜

を浸漬して超電導膜<sup>も</sup>堆積させる成膜法において、微細な超電導膜の形状も精度よく形成できる導電膜の構成に関するものである。

<従来の技術>

酸化物の高温超電導材料の研究が進められ、その臨界温度( $T_c$ )が液体窒素温度の77 Kより高くなり、実用化への期待が大きくなり、その応用についての研究も活発になってきている。この酸化物超電導材料の応用開発を進めるための重要な課題の一つに所定の形状の超電導膜の形成技術、又は、その加工技術の確立があった。

従来の酸化物超電導膜の作製にはスパッタ法、真空蒸着法(反応性蒸着、MBE、ICB及びレーザ蒸着法等)、CVD法(RF、プラズマ及び光CVD等)、MO-CVD法などの薄膜作製技術や、スプレーパイロリシス法、スクリーン印刷法又はゾル-ゲル法などの厚膜作製技術によるものが報告されている。

以上で、薄膜作製技術によるとき、単結晶もしくは単結晶に近い均一な超電導膜が形成され、従

来の超電導デバイスの $T_c$ を上げる試みに使用されている。

一方、酸化物高温超電導体は、コヒーレンス長が短く、キャリア密度が低いなどという特徴から、その酸化物結晶粒子の粒界に弱結合特性をもたせることが容易であり、このジョセフソン効果をもつ弱結合を利用して、例えば磁気センサ、光センサ、又は、論理素子等を形成することが可能であるから、多くの応用分野への展開が期待されている。

以上のような結晶粒界が弱結合の特性を示す酸化物超電導膜は、前記の厚膜作製技術を用いて、比較的容易に作製することができる。しかし、一般に、酸化物超電導体の粒界は多孔性であり、エレクトロニクス分野へ応用するときも、その超電導膜をフォトリソエッチングによって精密に形成することは困難であるという問題があった。

すなわち、エッチング加工のときレジストやエッチング液が、その超電導膜の粒界の孔を通して膜中に浸入して所定の形状への加工が不可能にな

である。

上記の、電気泳動による成膜法では、超電導材料の微粉末を分散した有機溶媒中に導体を浸漬し、その導体を負電位にバイアスすることで有機溶媒に分散していた超電導材料の微粉末をその導体表面に堆積した上、焼結や焼成処理によって超電導膜を形成する方法である。この成膜方法は、アブライド、フィジックス、レターズ (Appl. Phys. Lett.) 55 (1989) 492-494 に報告されている。

本発明は、以上で説明した電気泳動による成膜法を用いるが、従来の、超電導膜を形成する負電位にバイアスした導体薄膜に対向させて設置した正電位の銅電極を用いる方法でなく、1板の絶縁性基板上に超電導膜を形成する導体薄膜に近い一定間隔のところにて正電位をバイアスする導電性薄膜も形成する方法である。以上のような基板を用いた電気泳動の成膜では、バイアス電圧は、正電極と負電極の間に強く集中する電界を形成するので、その負電極上に堆積する超電導材料の微粉末は、負電極のパターン通りの形状になり、この正

ることが多いからである。

更に、最近では超電導微粒子を分散した有機溶媒中に、絶縁性基板上に所定のパターンを形成した導電性薄膜を負電位に保って浸漬した電気泳動法により、超電導微粒子を堆積させる超電導膜の作製方法も提案されている。しかし、その形成パターンが微細になってくると、対向して設けた銅の正電位電極との間の電界のまわりこみなどの影響が大きくなり、形成した導電性薄膜のパターン通りの超電導膜にならないという問題が発生していた。

本発明は、酸化物超電導膜の微細パターン形成における従来の作製法の問題を解消し、容易に酸化物超電導材料によっても微細なパターンの超電導膜が形成できる製造方法を提供することを目的としている。

#### <課題を解決するための手段>

本発明は、従来のフォトリソエッチングを用いずにパターン化した超電導膜を作製する電気泳動による成膜法を改良して上記の目的を達成するもの

電極を負電極の周囲に設けることで、更に効果を高くできる。

#### <作用>

本発明の成膜法であるパターンニングした導電性薄膜を負電位にバイアスして、超電導材料の微粒子を分散した有機溶媒中に浸漬させる超電導膜の堆積において、正電位にバイアスする電極もパターンニングした導電性薄膜のまわりに近接した一定間隔にして設けることにより正と負の電極間で電界がまわりこむこともなく集中した電界を形成するので、精度のよいパターンの超電導膜を形成できるものである。

#### <実施例>

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

本実施例に用いた超電導微粉末はY系酸化物超電導材料といわれる $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ の組成であり、次のようにして作製した。

まず、Y系酸化物超電導材料の純度のよい粉末原料 (純度99.99%) である $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 及

びCuOを、含まれるY、Ba及びCuの元素組成比が1:2:3になるよう秤量し、充分混合した上、空气中での900℃で5時間の熱処理を行い酸化物の合成を行った。合成した酸化物は粉碎した微粉末を、混合した上、プレス機により1500 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、ペレット(直径9mm、厚さ1cm)に成型した。

成型したペレットは空气中での950℃で5時間の熱処理により合成度をさらに高め、続いて再度粉碎して微粉末にした。以上で作製した微粉末は空气中での950℃で3時間の熱処理を行った上、ふるいのメッシュを通す選別を行って、実施例に用いる粒径の平均が約1ミクロン程度に揃えたY系酸化物超電導微粉末にした。

以上のように作製したY系酸化物超電導微粉末は、有機溶媒として用いたアセトンに分散させて電気泳動の成膜に用いる分散液2にした。この分散液2はアセトン25mlに対し、上記の超電導微粉末1.0gの比で分散させた。

本発明の特徴を示す基板1に形成した導電性

て形成した電極パッド部3a<sup>12</sup>に外部の定電圧電源4の負電極に接続し、その定電圧電源4の正電極はAg薄膜電極6bのパッド部3bに接続した。

以上のように成膜装置の準備をした上、電極パッド3a、3bを介して電極6a、6b間に100Vの電圧を5分間印加して電極6a上に、前記アセトン中に分散させていた超電導微粒子を電気泳動的に堆積させた。その堆積膜は基板と共に、空气中で900℃、1時間の熱処理による焼結と続いて熱処理温度を450℃に下げて3時間保持する酸素組成比の制御を行った後、室温迄徐冷した。

以上で作製した超電導膜の膜厚は約10μmであり、電極3aのパターン通りに精度よく形成されていた。この超電導膜のパッド部3a上に真空蒸着法によるチタン(Ti)薄膜電極を形成した上、Agペーストでリード線を接続して、通常の4端子法による電気抵抗値の温度依存性を測定し、その結果を第3図に示している。第3図の横軸は絶対温度(K)で、縦軸は各温度における抵抗値の300Kの抵抗値<sup>と</sup>の比を示している。第3図から

膜6a、6bの一実施例を示したのが第2図である。この第2図に示したように、本実施例で用いた基板1は、イットリウムで安定化したジルコニア(YSZ)の結晶化絶縁性基板7の表面上に、目的の超電導膜の形状にしたパターンの銀(Ag)薄膜の導電性薄膜電極6aを形成するとともに、この電極6aに近接させ、かつ、一定の間隔にした導電性薄膜電極6bが形成されている。

以上の薄膜電極6a、6bは、電子ビーム加熱の真空蒸着によるAg薄膜をリフトオフ法によってパターンニングしており、この平行細線部分の電極6a、6bは電極の線幅とその間隔がともに50μmの微細パターンにしている。

以上の電極6a、6bを形成した基板1と分散液2は、第1図に概要構成を断面図で示した成膜装置に用いた。この装置は磁気スターラー5を取付けた箱10に、前記で作製した分散液2を所定量注入した上、磁気スターラー5を動作させて、分散液を均一にしていた。一方、分散液中に浸漬して設置した基板1上のAg薄膜電極6aと連続し

実施例で作製した超電導膜は、電気抵抗が80Kで零になる良好な特性を示している。

以上の本実施例の導電性薄膜3aを用いて、従来の対向させた正電位の銅電極を設ける電気泳動法での微粒子の堆積を行った比較例では、超電導膜が薄膜3aのパターン通りにならないでパターンの端部に乱れが発生していた。これは、薄膜3aと対向電極の間にかたりの高電圧を印加しても、電極3a近くでは電位差が小さくなり、まわり込みの電界が形成されて、そのまわり込み電界による微粒子の堆積が発生したためと考えられる。この比較例に対して、本発明の方法は近接して設けた導電性薄膜に電気泳動の電圧を印加するため、その印加電界は電極の周辺に集中して大きい電圧の勾配を形成するため、電界が乱れることもなく、精密なパターン膜の形成に適していることが確認できた。

以上の実施例では、基板上に設けた超電導膜形成用の薄膜電極と、その薄膜電極の周囲に形成した正電位用薄膜電極のみの例であったが、作製す

る超電導膜の形状によっては、以上の他に、対向電極も設けてもよい。

更に、本実施例では絶縁性基板上の導電性薄膜にAgを用いたが、この薄膜はAgに限定されるものでなく、他の白金(Pt)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)等を用いても同様な結果が得られている。

以上の他に、酸化物超電導膜の堆積条件も、実施例によって限定されるものでなく、薄膜電極間に印加する電圧値、有機溶媒中の微粒子の分散濃度、又は、その堆積時間等は作製する超電導膜の用途に応じて適宜調整できるものであり、又、超電導材料も実施例の固体反応法で作製したY系酸化物超電導体の微粉末に限定されることなく、例えば、共沈法による微粉末の作製をしてもよく、又、Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Cu-O系等の超電導材料を用いてもよい。又、実施例の絶縁性基板もYSZの他にMgOやSrTiO<sub>3</sub>等で作製した基板を用いてもよく、又、基板は平板でなくてもよい。

<発明の効果>

本発明の電気泳動により超電導微粉末を堆積させる成膜において、超電導膜の形成パターンにした導電性薄膜に近接した正電位印加用導電性薄膜を設けることにより微細なパターンも精密に形成することが可能になった。又、形成した超電導膜の粒界に弱結合を形成できるので、種々の超電導エレクトロニック・デバイスの作製に应用することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例の成膜装置の概要を示した断面図、第2図は実施例の基板の導電性薄膜の形状を示す平面図、第3図は実施例の酸化物超電導膜での電気抵抗の温度依存性を示す図である。

1…基板、2…分散液、3…導電性薄膜電極パッド部、4…定電圧電源、5…磁気スターラー、6…導電性薄膜電極、7…絶縁性基板。

代理人 弁理士 梅田 勝(他2名)

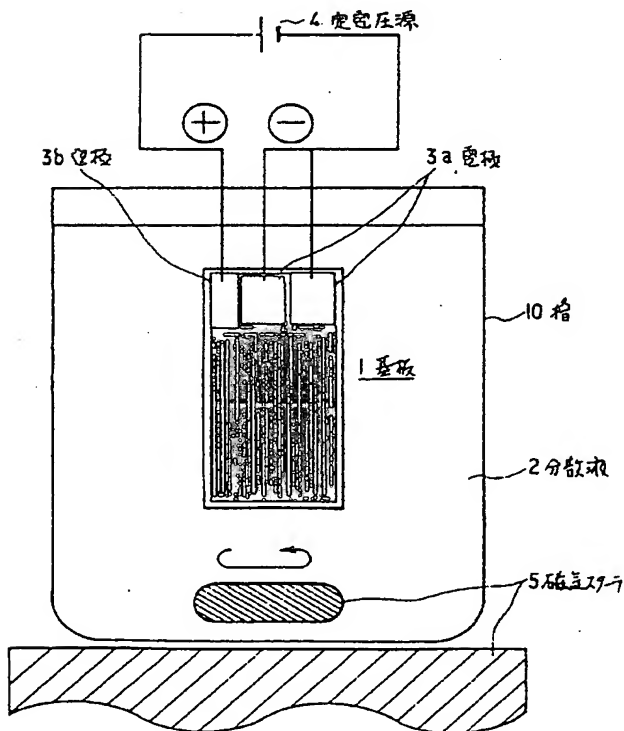


図1図

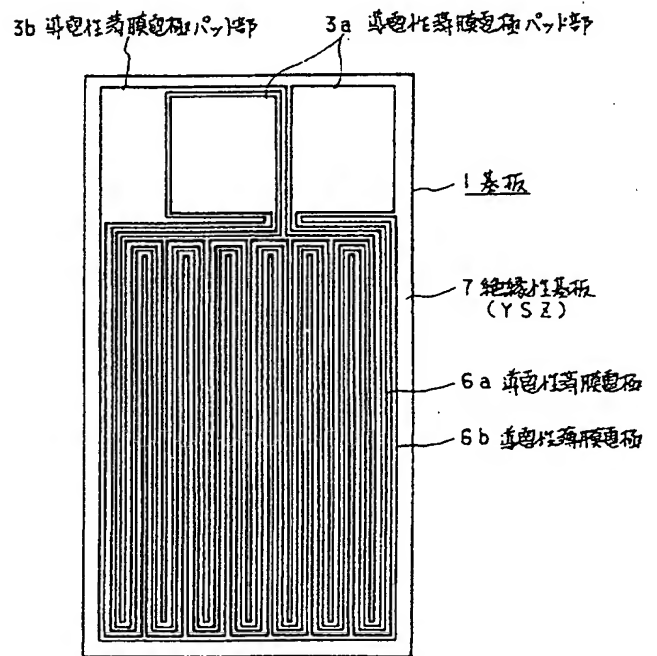
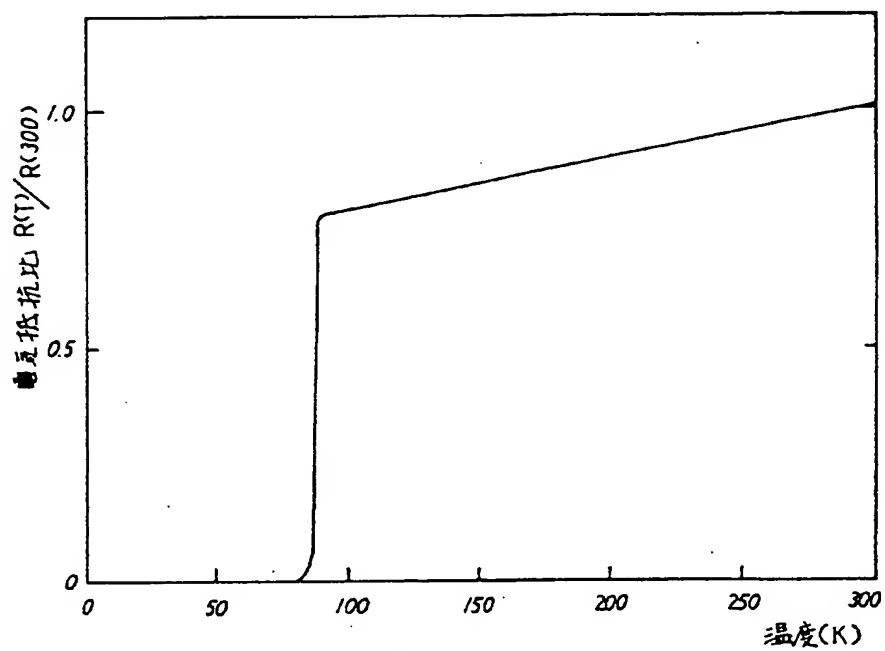


図2図



第 3 図